

H03264509

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-264509  
(43)Date of publication of application : 25.11.1991

---

(51)Int.Cl. A61K 6/00  
C08L 33/08

---

(21)Application number : 02-064565 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 15.03.1990 (72)Inventor : MIYAMOTO RYOICHI  
ITO MASUSUKE

---

### (54) PASTY COMPOSITION OF CATALYST FOR DENTAL ADHESIVE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, having high catalytic activity and capable of improving adhesion of dental resins to tooth dentines by mixing tri-n-borane and/or a partial oxide thereof with specific particles in an inert atmosphere.

CONSTITUTION: A composition obtained by mixing (A) 50-80 pts.wt., especially 55-75 pts.wt. tri-n-butylborane(TBB) and/or partial oxide of the TBB prepared by reacting  $\leq 0.2$ mol, especially  $\leq 0.1$ mol oxygen with 1mol TBB with (B) 20-50 pts. wt., especially 25-45 pts.wt. particles containing  $\geq 20$ wt.%, especially  $\geq 25$ wt.% acrylic acid ester polymer (having 1-100 $\mu$ m, especially 4-20 $\mu$ m particle diameter) with the average particle diameter within the range of 7-20 $\mu$ m in an inert atmosphere. The aforementioned composition is readily preserved and handled without any danger of ignition and used in an amount of, e.g. normally 0.5-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. methyl methacrylate.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-264509

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>A 61 K 6/00  
C 08 L 33/08

識別記号

L H Z A

庁内整理番号

7019-4C  
8016-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 歯科接着剤用触媒ペースト状組成物

⑯ 特 願 平2-64565

⑰ 出 願 平2(1990)3月15日

⑱ 発 明 者 宮 本 了 一 京都府京都市右京区嵯峨柳田町4番地 嵯峨スカイハイツ  
513⑲ 発 明 者 伊 藤 升 介 京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町1-1 昭和ハイ  
ツ205⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

## 1. 発明の名称

歯科接着剤用触媒ペースト状組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) トリ-n-ブチルボランおよび/または前記トリ-n-ブチルボラン1モルに対して0.2モル以下の酸素を反応させて得られる前記トリ-n-ブチルボランの部分酸化物50~80重量部と、平均粒子径が7~20 $\mu$ mの範囲にあるアクリル酸エステル重合物を20重量%以上含有する粒子20~50重量部とを、不活性雰囲気下に混合してなることを特徴とする歯科接着剤用触媒ペースト状組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、触媒活性が高く、歯科用レジンと歯の象牙質との接着性の向上を図ることができるとともに、発火の危険性がなくて保存および取扱いの容易な歯科接着剤用触媒ペースト状組成物に關

する。

## 発明の技術的背景

義歯床用材料、歯冠用材料、充填用材料、矯正用接着剤、合着用材料等に用いられる歯科用レジンとしては、例えばメタクリル酸メチル(MMA)などのアクリル樹脂が広く用いられている。

そして、このアクリル樹脂の重合触媒には、例えばベンゾイルメチルエーテル等の紫外線増感剤、あるいはカンファーキノンと還元剤、色素等とからなる増感剤などの光重合触媒、過酸化ベンゾイル-アミン系触媒、スルホン酸などの常温重合触媒が知られている。

これらの重合触媒は、重合活性が高く、モノマーに対して1重量%以下の割合で添加することにより、重合を速やかに進行させることができるという利点を有している。

しかしながら、これらの重合触媒は、歯科用レジンと歯の象牙質との接着力の向上には何ら寄与するものではない。

一方、アルキルホウ素系の重合開始剤としてト

リ-n-ブチルポラン（以下、TBBと略記することがある）が知られており、メタクリル酸メチルモノマーを主成分とする歯科用接着性レジンの常温重合開始剤に用いられている。

このTBBが配合された歯科用接着剤を歯質に塗布すると、水、アルコール等の活性水を有する化合物がTBBの助触媒となり、湿润面からこのTBBの重合硬化が始まるので、歯質とTBBとが良好な密着性を有するようになるという利点がある。

また、TBBは象牙質コラーゲンとグラフト重合することから、象牙質に対してもっとも優れた接着性を示すものの一つである。

さらに、レジン硬化物中に数%含有されるTBBは、水と反応すると、最終的にはn-ブタノールとホウ酸とに分解されるので、歯髄為害性（歯髄に対して悪影響を及ぼす蓋然性）が少なく、また、他の重合開始剤を使用した場合と比較して硬化レジンの経時的な変色も少ない。

このようにTBBは歯科用接着性レジンの重合

- 3 -

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、触媒活性が高く、歯の象牙質に対する歯科用レジンの接着力の向上を図ることができるとともに、発火の危険性がなくて保存および取扱いの容易な歯科接着剤用触媒ペースト状組成物を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、トリ-n-ブチルポランおよび／または前記トリ-n-ブチルポラン1モルに対して0.2モル以下の酸素を反応させて得られる前記トリ-n-ブチルポランの部分酸化物50～80重量部と、平均粒子径が7～20 $\mu$ mの範囲にあるアクリル酸エステル重合物を20重量%以上含有する粒子20～50重量部とを、不活性雰囲気下に混合してなることを特徴としている。

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、トリ-n-ブチルポランまたはその部分酸化

- 5 -

開始剤として優れた性質を備えている。

しかしながら、TBBは、非常に活性が高く、取扱いが困難であるので、実用にはTBBを部分的に酸化させてなる部分酸化物（以下、「TBB O」と略記することがある）として気密シリンダ中に封入しておき、これを数滴ずつ取り出して使用されている。

ところが、このTBB Oは、触媒活性が低く、通常、モノマーに対し6～7%を加える必要があるほか、ポリマーを添加して重合を促進する必要が生じ、したがってレジンの強度低下を招いたり、ポリマーが増粘することによって操作性が悪化する等の欠点を有している。

これらの欠点を解消するには、TBBの酸化度を低くすることが考えられるのであるが、TBBの酸化度を低くすると、TBBが発火し易くなるという新たな問題が生じる。

したがって、このTBB触媒においては、高い触媒活性を保持しつつ、発火の危険性をなくして保存および取扱いをさらに容易にする必要がある。

- 4 -

物と、特定の粒子とを、不活性雰囲気下に特定の割合で混合してなるため、トリ-n-ブチルポランが本来的に有する高い触媒活性が低下することがなく、歯科用レジンと歯の象牙質との接着性の向上を図ることができるとともに、発火の危険性がなくて保存および取扱いが容易である。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物について具体的に説明する。

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト組成物は、トリ-n-ブチルポランおよび／またはその特定の部分酸化物（以下、両者をA成分と総称することがある）50～80重量部と、平均粒子径が7～20 $\mu$ mの範囲にあるアクリル酸エステル重合物を20重量%以上含有する粒子（以下、B成分と言うことがある）20～50重量部とを含有している。

本発明で用いられるトリ-n-ブチルポランとしては、n-ブタノールとホウ酸とを用いて常法に従って得られるものであってもよいし、市販され

- 6 -

ているものであってもよい。殊に、充分に精製されたものであることが好ましい。

また、本発明で用いられるトリ-n-ブチルボランの部分酸化物は、上記トリ-n-ブチルボラン1モルに対して、0.3モル以下、好ましくは0.2モル以下、特に好ましくは0.1モル以下の酸素を反応させて得られるものである。

本発明においては、トリ-n-ブチルボランおよび上記の部分酸化物をそれぞれ単独で使用してもよく、またそれらを併用してもよい。

本発明においては、上記A成分のうち、トリ-n-ブチルボラン1モルに対して、0.2モル以下の酸素を反応させて得られる上記トリ-n-ブチルボランの部分酸化物を用いると、特に、高い触媒活性を保持しつつ発火の危険がなく、保存、取扱い容易な歯科接着剤用触媒ペースト状組成物にすることができる。

本発明に係る歯科接着剤用ペースト状組成物は、上記A成分とともに、平均粒子径が7~20 $\mu$ mの範囲にあるアクリル酸エステル重合物を20重

- 7 -

~5.0 $\mu$ m、特に好ましくは4~2.0 $\mu$ mである。

本発明においては、上記アクリル酸エステル重合物のうち、平均粒子径が100 $\mu$ m以上のものを用いるとアクリル酸エステルの溶解速度が遅くなり、接着剤層の厚さ（歯科でいうセメント厚み）が厚くなり、補綴物の適合が悪くなる。

B<sub>2</sub>成分は、上記アクリル酸エステル重合物（以下、B<sub>1</sub>成分と言うことがある）の他に、他の成分（以下、B<sub>2</sub>成分と言うことがある）を含有しているもよい。

このB<sub>2</sub>成分としては、例えば

粒径20 $\mu$ 以下（20 $\mu$ 以上では、アクリル酸エステル重合物と同じく、セメント厚みの上から好ましくない）の無機微粉末、即ち、ガラス粉砕微粉末、コロイダルシリカ等や、20 $\mu$ 以下のアクリル酸エステル以外のポリマー微粉末、即ち、ポリスチレンパウダー、ポリエチレンパウダー等や20 $\mu$ 以下のオリゴマー微粉末、即ち、石油樹脂粉砕品、ロジンなどの天然樹脂粉砕品などを挙げることができる。

- 9 -

量%以上含有する粒子（B成分）を含有している。

本発明に係る歯科接着剤用ペースト状組成物は、上記B成分を含有しているため、特に触媒活性の低下がなく、しかも保存、取扱いが容易である。

アクリル酸エステル重合物の例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸t-ブチル、ポリメタクリル酸イソデシル、ポリメタクリル酸ラウリル、ポリメタクリル酸トリデシル、ポリメタクリル酸ステアリル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸オクチル、ポリメタクリル酸シクロヘキシルおよびポリメタクリル酸ベンジルなどが挙げられる。

これらのアクリル酸エステル重合物は単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。また、このようなアクリル酸エステル重合物は、粉末の状態で使用するのが好ましい。

本発明で用いられるアクリル酸エステル重合物の平均粒子径は、1~100 $\mu$ m、好ましくは3

- 8 -

これらのB<sub>2</sub>成分は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

本発明において、B成分は、上記のB<sub>1</sub>成分を10重量%以上、好ましくは20重量%以上、特に好ましくは25重量%以上含有している。

本発明においては、B成分のうち、トリ-n-ブチルボラン1モルに対して、上記B<sub>1</sub>成分を25重量%以上の割合で含有しているものを用いると、特に、高い触媒活性を保持することができるとともに、発火の危険がなく、保存、取扱いの容易な歯科接着剤用触媒ペースト状組成物にすることができる。

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物において、上記A成分と上記B成分との含有割合は、A成分が60~90重量部、好ましくは50~80重量部、特に好ましくは55~75重量部であり、B成分が10~40重量部、好ましくは20~50重量部、特に好ましくは25~45重量部である。

上記A成分の含有割合を50~80重量部とし、

- 10 -

上記 B 成分の含有割合を 20～50 重量部とすることにより、特に、高い触媒活性を保持することができて歯科接着剤用レジンと歯の象牙質との接着性の向上を図ることが可能であり、しかも発火の危険がなくて、保存、取扱いの容易な歯科接着剤用触媒ペースト状組成物にすることができる。

なお、上記 A 成分と上記 B 成分との混合は、通常は、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガスの存在下、すなわち不活性雰囲気下で行なわれる。

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物を用いて重合、硬化させることのできる歯科接着剤用レジンとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $t$ -ブチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリルトリデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸セチルステアリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オ

- 11 -

ため、触媒活性が高く、歯科接着剤用レジンと歯の象牙質との接着性の向上を図ることができるとともに、高い触媒活性や歯科接着剤用レジンの機械的強度の低下を招くことがなく、しかも発火の危険がなくて、保存、取扱いが容易である。

また、重合を促進するためのポリマーを添加する必要がないため、ポリマーの増粘で操作性が悪化することもない。

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの例に何ら制限されるものではない。

#### 実施例 1

ドライボックス中、 $N_2$  雰囲気下で、10 cm 角のガラス板上に、トリ- $n$ -ブチルボラン (TBB、日本アルキルアルミ(株)製) 0.67 g およびポリエチルメタクリレート粉末 (新中村化学(株)製、「ハイパール D-100」) 0.33 g を仕込み、スバチュラを用いて混合することにより本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物を調製した。

得られた歯科接着剤用触媒ペースト状組成物に

- 13 -

クチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジルなどのアクリル樹脂が挙げられる。

これらの中でも、メタクリル酸メチル (MMA) は特に好ましい。

本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、たとえば上記のメタクリル酸メチル (MMA) 100 重量部に対して、通常 0.5～10 重量部の割合で使用される。いずれにせよ、本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、歯科接着剤用レジンの重合反応を引き起こすに足りる量で使用すればよい。

#### 発明の効果

本発明の歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、トリ- $n$ -ブチルボランおよび/または前記トリ- $n$ -ブチルボラン 1 モルに対して 0.2 モル以下の酸素を反応させて得られる前記トリ- $n$ -ブチルボランの部分酸化物 50～80 重量部と、平均粒子径が 7～20  $\mu m$  の範囲にあるアクリル酸エステル重合物を 20 重量% 以上含有する粒子 20～50 重量部とを、不活性雰囲気下で混合してなる

- 12 -

ついて、単独での大気中での発火性、メタクリル酸メチル (MMA) と混合したときの重合性、および牛歯に対する接着力のそれぞれを評価した。

結果を表 1 に示す。

なお、各項目の評価はそれぞれ次のようにして行なった。

発火性；1 滴をアクリル板上に滴下し、発火の有無で判定した。

重合性；メタクリル酸メチル (MMA) 0.5 g に対し、得られた歯科接着剤用触媒ペースト状組成物 0.05 g を添加し、重合性を評価した。

牛歯に対する接着力；TBB 部分酸化物を重合触媒に用いた歯科接着剤用レジン (サンメディカル社製、「オルソマイトスーパーボンド」) の TBB 部分酸化物に代えて、得られた歯科接着剤用触媒ペースト状組成物を用いて重合させてなる歯科接着剤用レジンの牛歯に対する接着力を測定した。

#### 実施例 2

- 14 -

実施例 1 において、T B B の使用量を 0.67 g から 0.72 g に変えるとともに、ポリエチルメタクリレート粉末の使用量を 0.33 g から 0.28 g に変えたほかは、実施例 1 と同様にして実施した。

結果を表 1 に示す。

#### 実施例 3

T B B 650 g を 1 l のナス型フラスコに N<sub>2</sub> 気流下で仕込み、連続的に冷却および攪拌しながら空気 16 l を導入し、徐々に反応させて、T B B 部分酸化物とした。

その後、この T B B 部分酸化物 0.67 g と、ポリエチルメタクリレート粉末 0.33 g とを、実施例 1 と同様にして混合することにより本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物を調製し、実施例 1 と同様にして実施した。

結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

T B B 650 g を 1 l のナス型フラスコに N<sub>2</sub> 気流下で仕込み、連続的に冷却および攪拌しながら

ら空気 22 l を導入し、徐々に反応させて得られた T B B 部分酸化物について、実施例 1 と同様にして評価を行なった。

結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

トリ-n-ブチルボラン (T B B、日本アルキルアルミ社製) について、実施例 1 と同様にして評価を行なった。

結果を表 1 に示す。

— 15 —

— 16 —

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
発火性	なし	なし	なし	なし	発煙
重合性	重合	重合	重合	重合せず	重合
接着性					
η / g / dl	132	145	111	166	141

表 1 から、本発明に係る歯科接着剤用触媒ペースト状組成物は、触媒活性が高く、歯科接着剤用レジンと歯の象牙質との接着力が優れているとともに、発火の危険性がないことが確認された。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

— 17 —

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**